

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月 9日

出願番号  
Application Number: 特願2002-263434  
[ST. 10/C]: [JP 2002-263434]

REC'D 23 OCT 2003	
WIPO	PCT

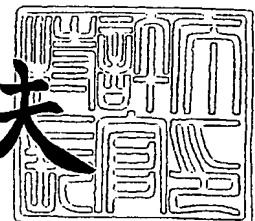
出願人  
Applicant(s): 科学技術振興事業団

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02334-NT

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C09K 3/00

【発明の名称】 有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市中央区宮の森 2 条 7 丁目 2 番 2 5 号  
デラシオン協和 I I I 4 0 3 号室

【氏名】 居城 邦治

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区北 1 9 条西 4 丁目  
2 1 番 1 7 8 号 第 1 野村荘 2 3 号室

【氏名】 松本 仁

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市厚別区厚別北 1 条 1 丁目 9 番 1 号

【氏名】 下村 政嗣

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜。

【請求項 2】 両親媒性化合物は疎水鎖に色素基としての発色団を有することを特徴とする請求項 1 の有機超薄膜。

【請求項 3】 発色団は、光異性化反応基であることを特徴とする請求項 2 の有機超薄膜。

【請求項 4】 発色団はアゾベンセン基であることを特徴とする請求項 3 の有機超薄膜。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 4 のいずれかの有機超薄膜の単分子膜が圧縮された凝縮膜が固体基板上に累積されていることを特徴とする有機超薄膜の累積体。

【請求項 6】 単分子膜により構成される請求項 1 ないし 4 のいずれかの有機超薄膜の製造方法であって、オリゴヌクレオチドを含有する水溶液上に核酸塩基を有する両親媒性化合物を展開して両親媒性化合物の核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対を形成し、これにより単分子膜を構成することを特徴とする有機超薄膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 の方法により得られた有機超薄膜を構成する単分子膜を圧縮し、これにより形成された凝縮膜を固体基板上に累積することを特徴とする有機超薄膜累積体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、有機超薄膜とその累積体並びにその製造方法に関するものである。

【0002】

**【従来の技術】**

従来より、光メモリーの動作原理の一つとして、有機色素の光異性化反応を用いることが知られている。ここで、光異性化反応とは色素分子に光を当てることで、色素分子の2つ以上の構造を可逆的に変化させるものである。たとえば、紫外線を当てたとき、色素分子はA構造をとり、可視光を照射するとき、B構造をとることをいう。ここでA構造を「0」、B構造を「1」と定義すると、従来の電子デバイスと同様のメモリー材料になる。しかしながら、通常A構造からB構造へ、もしくはその逆の過程では、色素分子の空間的な充填率が変化するため、色素分子が高密度でパッキングした固体中では光異性化反応は進行しない。

**【0003】**

そこで、高密度固体中での光異性化反応を可能にするには色素分子の周りに自由体積をもうけることが有効であると考えられている。そしてそのための方策として、水面上に両親媒性化合物を分散することで単分子層の薄膜を形成し、面内で圧縮することで高密度な単分子膜として、これをガラスなどの固体基板に累積することで、単分子膜が積層された高密度固体薄膜とすることが注目されている。いわゆるラングミュアー-ブロッジェット膜、いわゆるLB膜とすることである。たとえば、色素であるアゾベンゼンを用いた試みがなされている（文献1、2および3）。アゾベンゼンは紫外線照射により、トランス体からシス体へと異性化し、また可視光によりシス体からトランス体へと戻ることが知られている。

**【0004】**

この試みでは、アゾベンゼンを側鎖とする高分子を合成し、気水界面で単分子膜を形成してLB膜を作製している。また、アゾベンゼンの環状型両親媒性化合物の合成とこれを用いたLB膜の作製がなされている。

**【0005】**

この方法では、高分子の分子設計が難しく、アゾベンゼンの自由体積の確保が困難（高分子合成がラジカル反応であるため、アゾベンゼンの間隔の制御が困難）であるとの指摘がなされている。

**【0006】**

また、アゾベンゼンからなるジスルフィド化合物を合成し、金基板上に自己集

合体膜 (Self-assembled monolayer; SAM) を作製することや、アニオン性 (マイナスイオン) のアゾベンゼン両親媒性化合物を合成し、カチオン性 (プラスイオン) の高分子水溶液上に分散することで、気水界面で両親媒性化合物と高分子がイオン結合したポリイオン複合単分子膜を作製し、LB膜とすることが試みられている (文献4)。

#### 【0007】

しかし、前者のアゾベンゼンジスルフィド化合物による自己集積体膜の場合には固体基板に金に限定されてしまうという大きな問題があり、また後者の場合には、カチオン性高分子の合成が困難であり、しかもカチオン性基の間隔の制御が難しいという問題がある。

#### 【0008】

##### 【文献1】

K. Ichimura, Chem. Rev., 100, pp. 1847-1873 (2000).

##### 【文献2】

日経先端技術、2002.6.10(15号), pp. 10-14.

##### 【文献3】

Seki, T. Fukuchi, K. Ichimura, Langmuir, 16, pp. 3564-3567 (2000).

##### 【文献4】

M. Matsumoto, S. Terrettaz, H. Tachibana, Advanced in Colloid and Interface Science, 87, pp. 147-164 (2000).

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの従来技術の問題点を解消し、色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法を提供することを課題としている。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、色素基と核

酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜を提供する。

#### 【0011】

そして、この有機超薄膜について、この出願の発明は、第2には、両親媒性化合物は疎水鎖に、色素基としての発色団を有することを特徴とする有機超薄膜を、第3には、発色団は、光異性化反応基であることを特徴とする有機超薄膜を、第4には、発色団はアゾベンセン基であることを特徴とする有機超薄膜を提供する。

#### 【0012】

また、この出願の発明は、第5には、単分子膜が圧縮された凝縮膜が固体基板上に累積されていることを特徴とする有機超薄膜の累積体を提供する。

#### 【0013】

さらに、この出願の発明は、第6には、上記の有機超薄膜の製造方法であって、オリゴヌクレオチドを含有する水溶液上に核酸塩基を有する両親媒性化合物を展開して両親媒性化合物の核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対を形成し、これにより単分子膜を構成することを特徴とする有機超薄膜の製造方法を提供し、第7には、得られた有機超薄膜の単分子膜を圧縮し、これにより形成された凝縮膜を固体基板上に累積することを特徴とする有機超薄膜累積体の製造方法を提供する。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

#### 【0015】

なによりも特徴的なことは、これまでに、発明者は、両親媒性の核酸塩基誘導体（DNAミメティックス）が、気水界面においてDNAと同様な塩基対を形成することを見出していたが、さらに、一本鎖DNAを鋳型として色素基を有するDNAミメティックスを組織化させることで、精密配列を可能としたことである

。すなわち、この出願の発明においては、オリゴヌクレオチドを鋳型とすることで、色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基とオリゴヌクレオチドとの塩基対形成によって配列された単分子膜によって構成される有機超薄膜が提供されることになる。

#### 【0016】

たとえばより詳しくは、両親媒性化合物は疎水鎖に色素基としての発色団を有するものとするのが考慮される。また、具体的には、この出願の発明によって、オリゴヌクレオチドを鋳型とすることで、疎水鎖にアゾベンゼンを有する両親媒性チミン誘導体の単分子膜が提供される。

#### 【0017】

従来では、たとえば図1 (A) に示したように、アゾベンゼン ( $\alpha$ ) などの色素分子が存在する場合のLB膜であっても自由体積が無い場合には光異性化を生じさせることは困難であったが、この出願の発明によって、図1 (B) のように、自由体積を与えることが可能になり、光異性化が実現されることになる。

#### 【0018】

この出願の発明により、自由体積を与え、しかもこれを最低限とすることで高密度膜とすることが可能とされる。

#### 【0019】

もちろん、この出願の発明における前記の両親媒性化合物は、親水基 (鎖) と疎水基 (鎖) を有するものとして、核酸塩基や色素基は各種のものであってよい。ただ、核酸塩基については、鋳型としてのオリゴヌクレオチドと塩基対を形成するものとする。この両者の組合わせが、有機超薄膜、その累積体の用途、そして所定の機能に対応して選ばれることになる。

#### 【0020】

組合わせの代表例がチミンとアデニンの塩基対である。アゾベンゼンの両親媒性化合物について、単分子膜内でのその密度をコントロールするためにデオキシリボ核酸 (DNA) の塩基対形成を利用している。すなわち、たとえば、まず、アゾベンゼンと核酸塩基 (ここではチミン) を共有結合でつなげた両親媒性化合物を、オリゴヌクレオチド (DNAの断片) を含む水溶液上に展開 (分散) する



。ここでアデニン-グアニン-グアニンの繰り返し構造のオリゴヌクレオチドを用いると、気水界面で、両親媒性化合物とオリゴヌクレオチド間に塩基対形成が生じる。すなわち、アゾベンゼン-チミン化合物は、オリゴヌクレオチドのアデニンとのみ塩基対（A-Tペア）を形成する。このときグアニンには何も結合していないので、その部分だけ空間的な空きが生ずる。よってアゾベンゼンが光異性化のための自由体積を獲得することになる。このようにして気水界面で形成されたアゾベンゼン-チミン両親媒性化合物とオリゴヌクレオチド複合単分子膜は圧縮しても、アゾベンゼンの周りにわずかな空間（自由体積）が保たれ、得られたLB膜がトランス-シス光異性化反応が容易に起こすことができる。

#### 【0021】

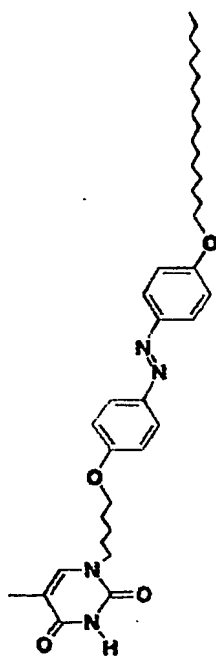
そこで、以下に、この具体例の場合の単分子膜によって構成される有機超薄膜とその累積体について詳しく説明する。

#### <実施の形態1>

次式のアゾベンゼンとチミンとを部分構造に有する

#### 【0022】

#### 【化1】



## 【0023】

C<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thyのクロロホルム／エタノール混合溶液（9／1 v／v）を、1mM EDTAを含む10mM Tris-HCl緩衝溶液（pH 7.8、TE緩衝溶液）上に展開し、表面圧－面積（ $\pi$ -A）等温線を測定した。また、 $\pi$ -A等温線の測定と同時に、水面上単分子膜の反射スペクトルを、Y型光ファイバーを装着した分光光度計によって“その場”測定した。得られたスペクトルは、アゾベンゼン発色団の密度によって規格化した。測定の方法とその結果を図2および図3に示した。TE緩衝溶液における単分子膜においては、表面圧が5.0mN/mでは膜は液体状でアゾベンゼンは吸収スペクトルから見てモノマー状態であることがわかる。一方、圧縮して15mN/m以上になると固体状態で、かつ、H（水素）会合体を形成し、この会合体では光異性化はわずかし、起こらないことが確認された。

## 【0024】

そこで次に、TE緩衝溶液に、25nMのオリゴヌクレオチド：dA<sub>30</sub>、d(GA)<sub>15</sub>、d(GGA)<sub>10</sub>を添加した。ここで、Aはアデニン、Gはグアニンを示している。たとえばdA<sub>30</sub>は、アデニンが30連鎖しているオリゴヌクレオチドを示している。

## 【0025】

つまり、C<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thy分子の組織化を行う鑄型のオリゴヌクレオチドとして、Thyと塩基対を形成するdAが連続して配列したdA<sub>30</sub>、あるいは、一つまたは二つおきに配列したd(GA)<sub>15</sub>、d(GGA)<sub>10</sub>を下水相に添加した。C<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thy分子が鑄型を認識することを確認するため、20℃のTE緩衝溶液上においてC<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thyの $\pi$ -A等温線を測定した。その結果を図4に示した。前記のオリゴヌクレオチドを添加しない場合、表面圧が約10mN/mのとき相転移が起こり、それより高い表面圧では固体膜を形成したが、下水相にdA<sub>30</sub>を添加することで単分子膜が膨張し、また相転移圧が上昇した。dAが一つおきに配列したd(GA)<sub>15</sub>を下水相に添加した場合、dA<sub>30</sub>上と比較して、液体状態での単分子膜の膨張が見られるものの、固体状態では、等温線が一致した。ところが、dAが二つおきに配列したd(GGA)<sub>10</sub>を添加する

ことで、相転移が無くなり、高い表面圧においても単分子膜の膨張が維持された。

### 【0026】

下水相に添加した鋳型オリゴヌクレオチドの配列が、アゾベンゼン基のパッキング状態に及ぼす影響を評価するために、水面上単分子膜の反射スペクトルを測定した。その結果を図5に示した。dA<sub>30</sub>上では、単分子膜が液体状態である5 mN/mにおいて、極大吸収波長が357 nmであることから、単分子膜中の大部分のアゾベンゼン発色団はモノマー状態であることがわかった。しかし、320 nm付近にも吸収が見られたことから、一部分のアゾベンゼンがH-会合体を形成しているものと考えられる。固体膜を形成する25 mN/mでは、スペクトルが314 nmにシフトし、H-会合体が形成された。d(GA)<sub>15</sub>を鋳型として下水相に添加した場合、相転移圧よりも低い5 mN/mでは、dA<sub>30</sub>上と比較してH-会合体に由来する吸収は弱くなり、アゾベンゼン基がより分散しているものと考えられる。ところが、単分子膜が固体膜を形成する25 mN/mでは、314 nmへと短波長シフトし、アゾベンゼンがH-会合体を形成することが分かった。一方、d(GGA)<sub>10</sub>上において単分子膜を作製したところ、358 nmに極大吸収波長を有する反射スペクトルが得られたことから、高い表面圧においてもモノマー状態が維持されていることが分かった。C<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thy分子を組織化する際、鋳型のオリゴヌクレオチド上で二塩基以上隔てることで、単分子膜内のアゾベンゼン基を完全に分散化できることが分かった。

### 【0027】

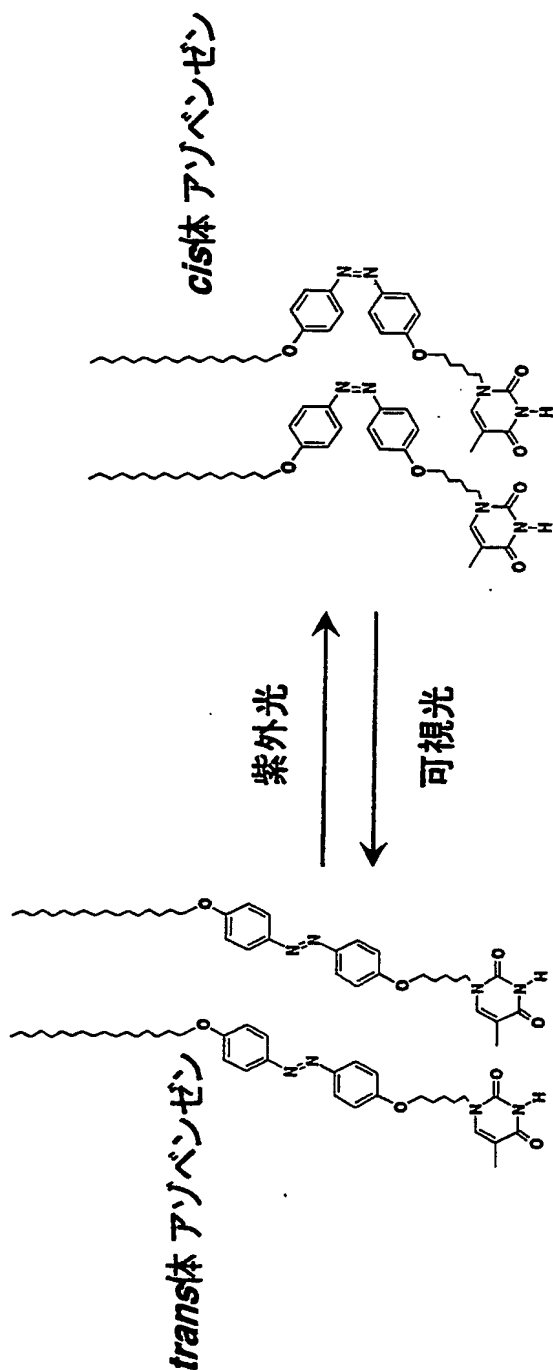
以上のことから、C<sub>12</sub>AzoC<sub>5</sub>-Thyは、鋳型として下水相に添加したd(GGA)<sub>10</sub>上のdAと塩基対を形成することで、図6に模式的に示したように、アゾベンゼン間に十分な空間ができ、アゾベンゼンの会合体形成が抑制されたものと考えられる。

#### <実施の形態2>

次に、前記により形成した単分子膜を石英基板に移し取り、図7のようにして、紫外線および可視光を交互に照射しながら、紫外-可視吸収スペクトルをATR法で測定した。これによって、次式

【0028】

【化2】



【0029】

のような光異性化の生起について評価した。

【0030】

具体的には、d (GGA) <sub>10</sub>上で単分子膜を表面圧 25 mN/m の高圧で石英基板に移し取り、光異性化を行った。その結果を図 8 および図 9 に示した。

#### 【0031】

紫外光の照射では 360 nm に極大吸収をもつトランス体が減少しシス体が生成した。次いで可視光を照射するとトランス体へと戻ることが確認された。この応答は安定であった。

#### 【0032】

#### 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、従来技術の問題点を解消し、色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

(A) (B) は、自由体積の有無による光異性化の差異を模式的に示した図である。

#### 【図 2】

表面圧一面積等温線と反射吸収スペクトル（その場測定）の方法について示した模式図である。

#### 【図 3】

TE 緩衝溶液における単分子膜の表面圧一面積等温線と反射吸収スペクトルを例示した図である。

#### 【図 4】

オリゴヌクレオチドを添加した場合の表面圧一面積等温線を例示した図である。

#### 【図 5】

図 4 に関連しての反射吸収スペクトルを例示した図である。

#### 【図 6】

d (GGA) <sub>10</sub> の場合の単分子膜の配列状態を模式的に示した図である。

**【図 7】**

累積体についての A T R 法による紫外－可視吸収スペクトルの測定方法を模式的に示した図である。

**【図 8】**

図 7 の方法によって測定された紫外光照射および可視光照射の各々の場合についての吸収スペクトルを例示した図である。

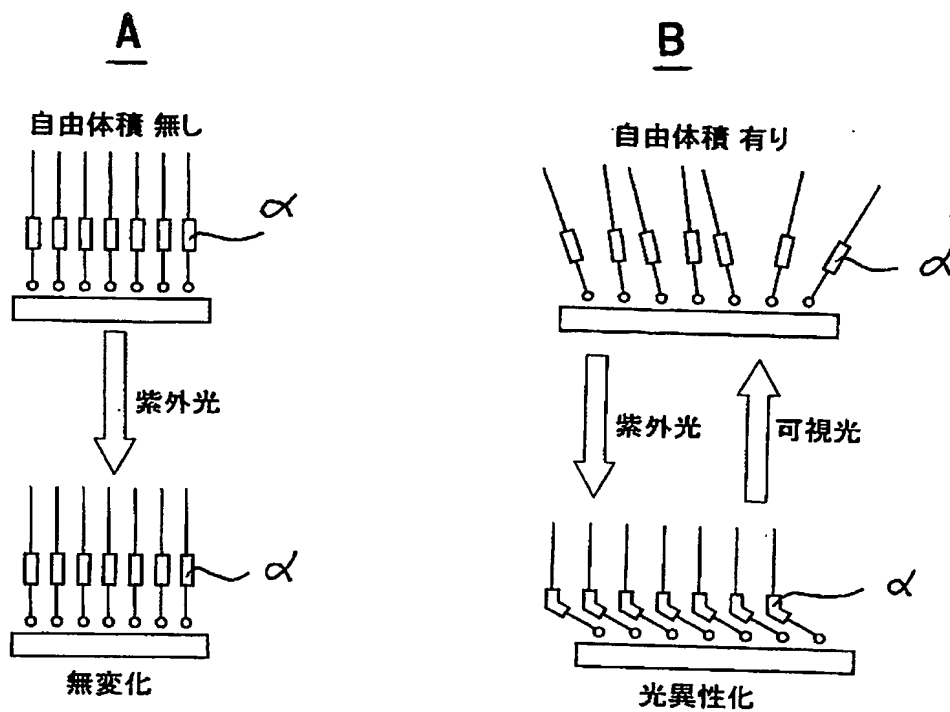
**【図 9】**

紫外－可視光照射の切換の時間変化にともなう吸収スペクトルを例示したものである。

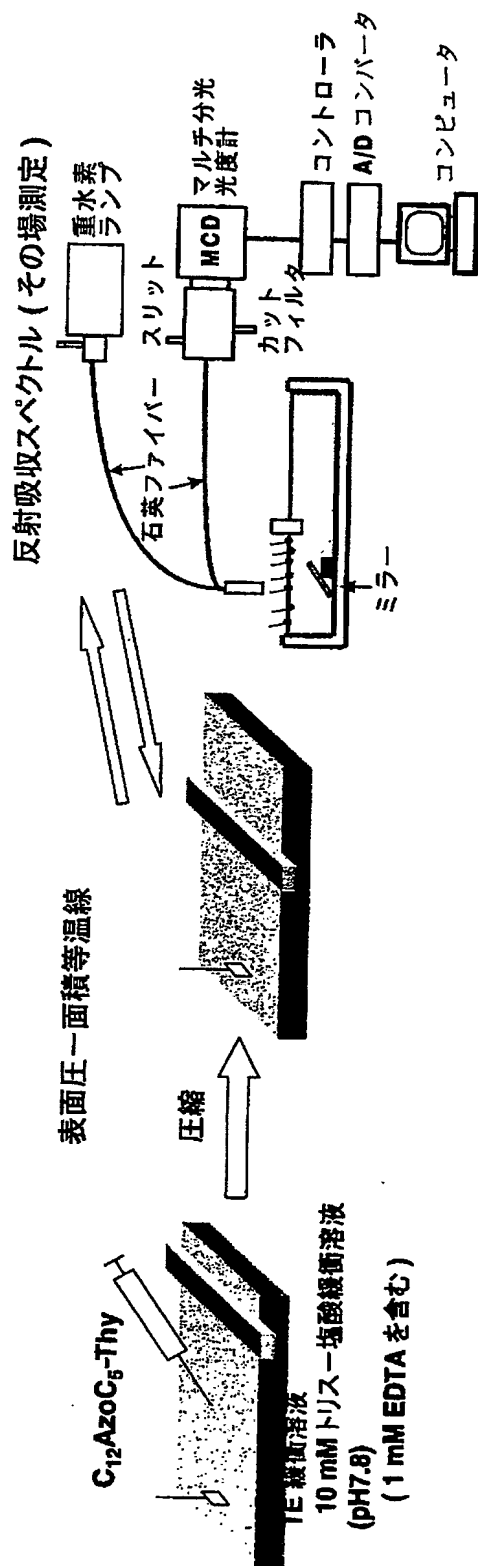
【書類名】

図面

【図 1】

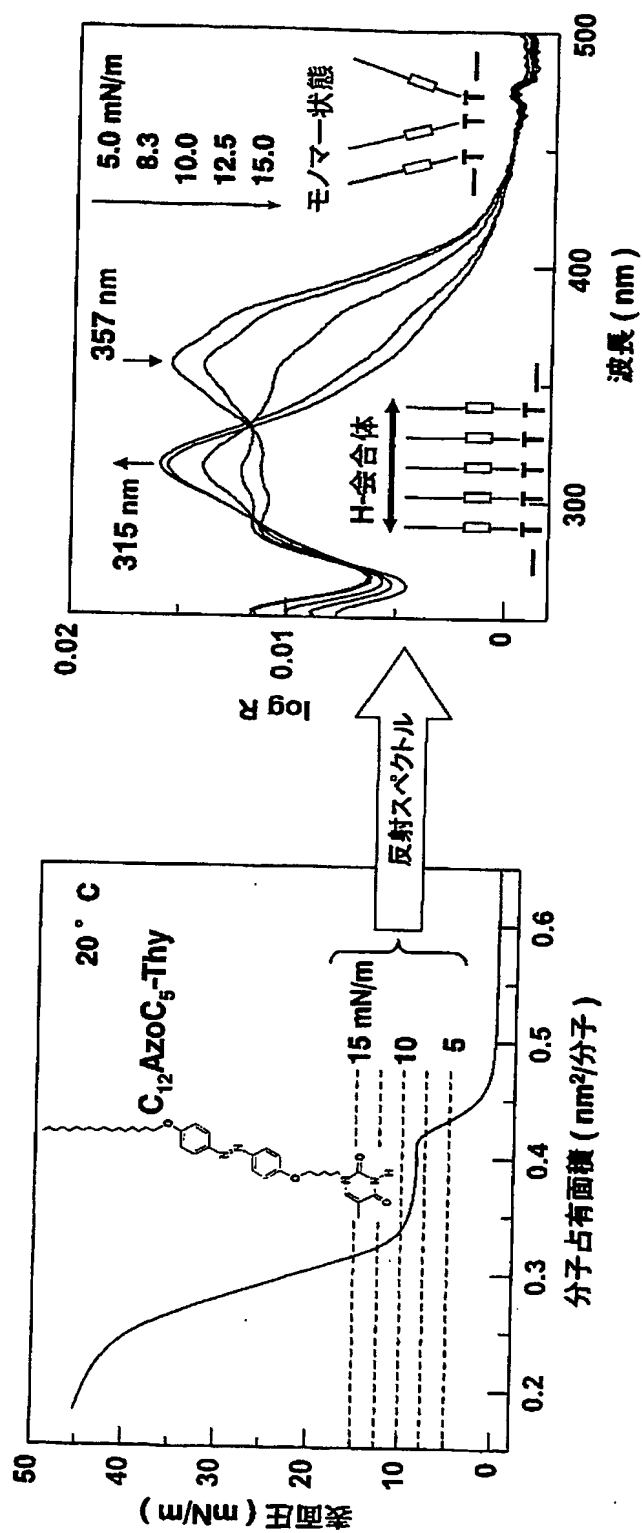


【図 2】

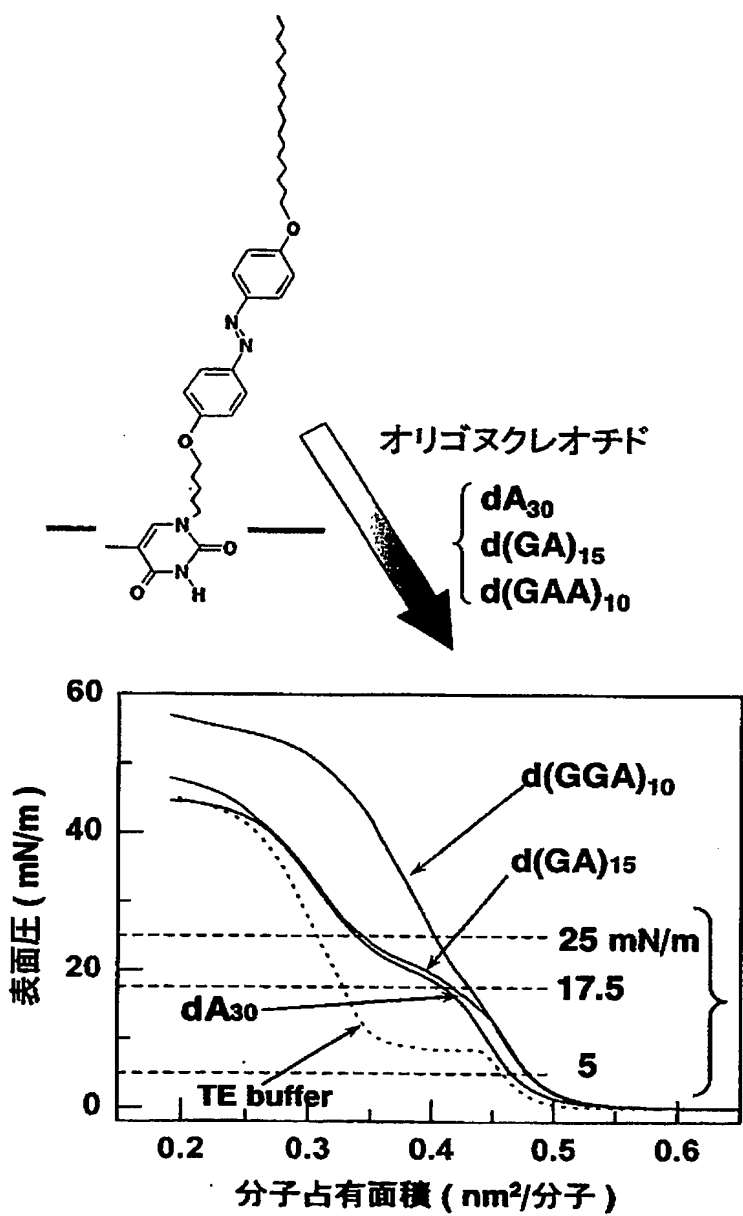




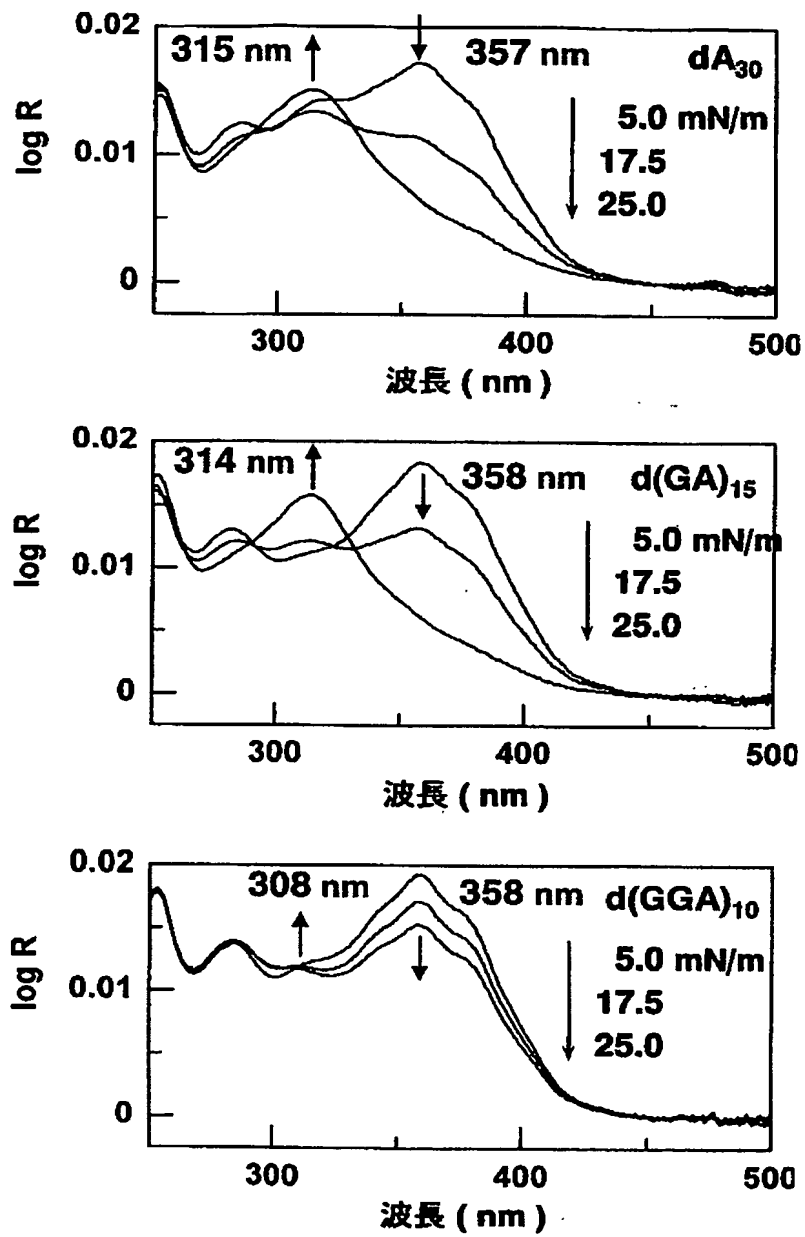
【図 3】



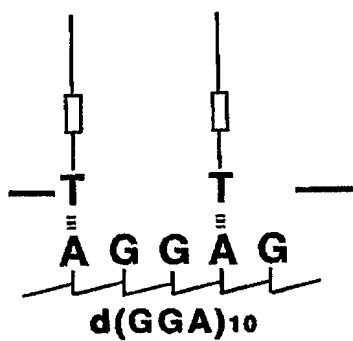
【図 4】



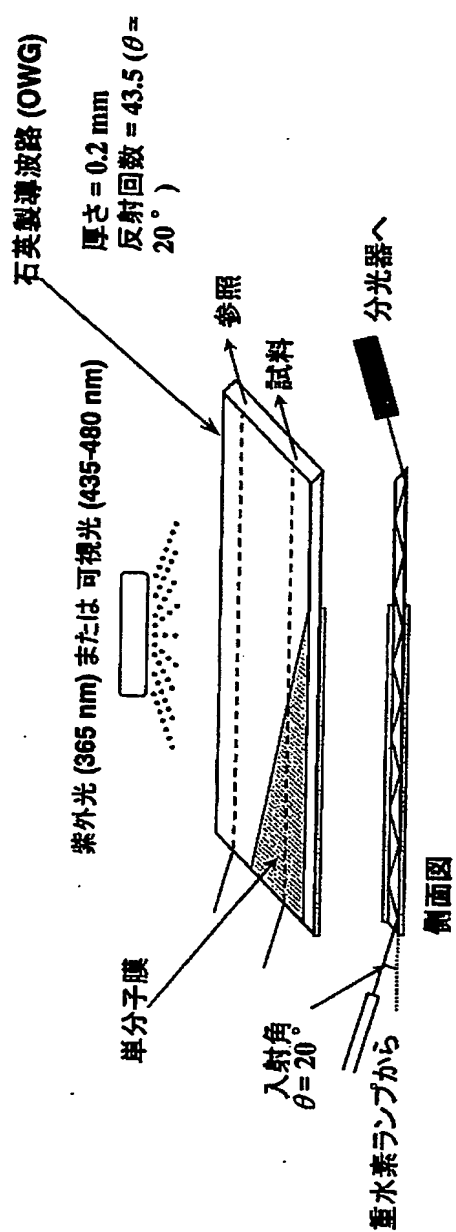
【図 5】



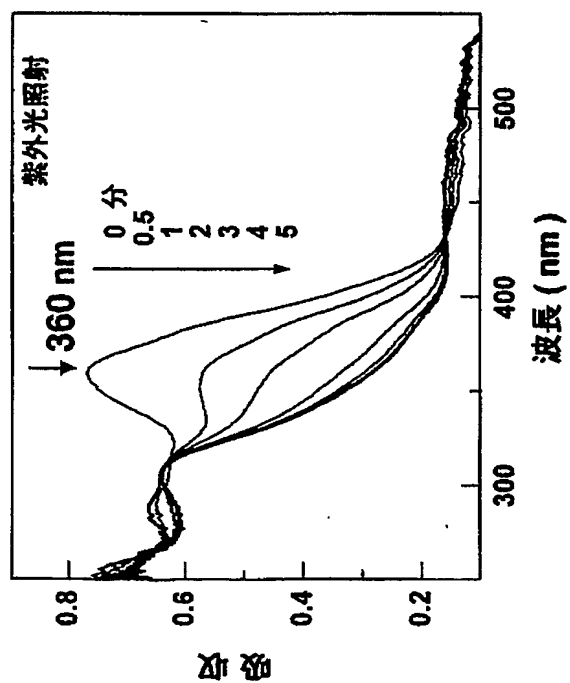
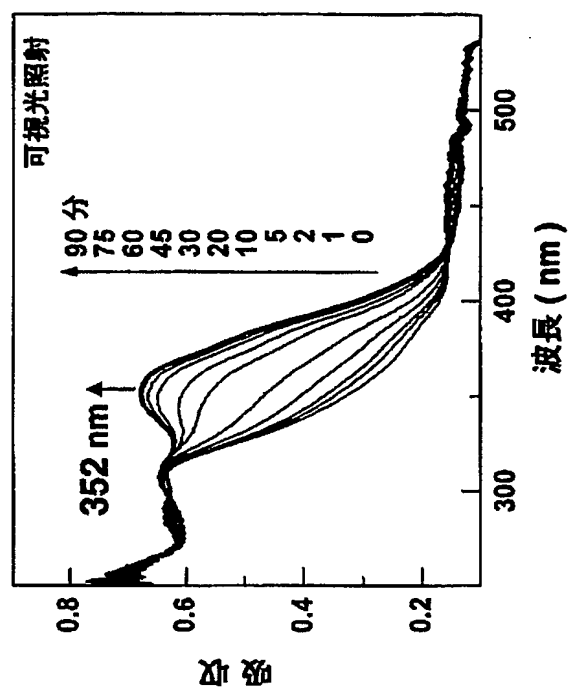
【図 6】



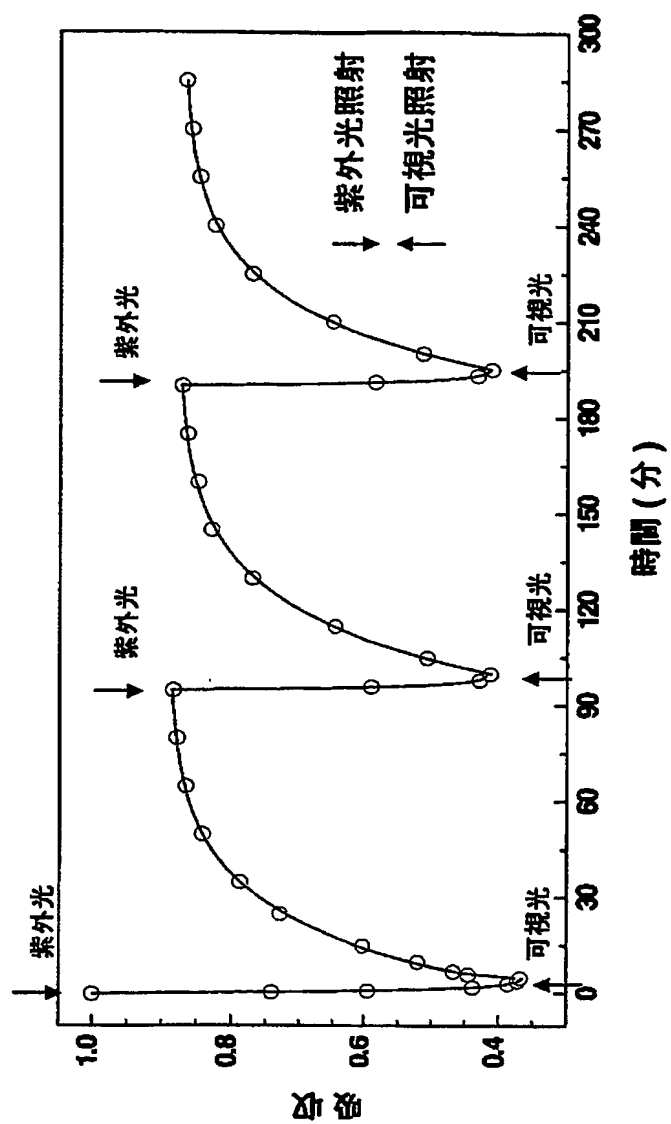
【図 7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色素分子の周りに自由体積をもうけることで、色素分子の高密度固体状態での光異性化反応をも可能として、光メモリー等として有用な新しい有機超薄膜とその製造方法を提供する。

【解決手段】 色素基と核酸塩基を有する両親媒性化合物が核酸塩基と塩基対を形成するオリゴヌクレオチドによる塩基対形成によって配列された単分子膜を構成していることを特徴とする有機超薄膜とする。

【選択図】 図 9



特願 2 0 0 2 - 2 6 3 4 3 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 6 0 2 0 8 0 0 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 8 年 2 月 2 4 日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号

氏 名

科学技術振興事業団